

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-222453

(43)Date of publication of application : 17.08.1999

(51)Int.Cl.

C07C 47/19

C07C 45/75

C07C 45/80

(21)Application number : 10-024255

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 05.02.1998

(72)Inventor : TAKAHASHI KAZUNARI

KAWAKAMI TETSUGO

TSUBOI AKIO

CHIYOU SAKOU

## (54) PRODUCTION OF DIMETHYLOL ALKANAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound by removing a high boiling point material such as a trimer of a dimethylol alkanal as a byproduct from a reaction product including the dimethylol alkanal obtained by condensing an alkanal or the like with formaldehyde.

SOLUTION: A reaction product liquid obtained by reacting an  $\alpha$ -alkylacrolein having two hydrogen atoms on the carbon atom at the  $\alpha$ -position, preferably a 3-9C alkanal or a 4-10C  $\alpha$ -alkylacrolein with formaldehyde of preferably 1-20 times as such as the stoichiometric amount in the presence of a basic compound and water of 2-20 molar times, and including  $\alpha,\alpha$ -dimethylol alkanal is extracted with a 5-8C ketone to provide a ketone solution containing a by-product such as a trimer of the  $\alpha,\alpha$ -dimethylol alkanal, and the obtained ketone solution is subjected to back extraction with the water to recover the  $\alpha,\alpha$ -dimethylol alkanal as an aqueous solution to provide the objective compound in the method for producing the  $\alpha,\alpha$ -dimethylol alkanal.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 30.08.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## (書誌+要約+請求の範囲)

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】公開特許公報(A)  
(11)【公開番号】特開平11-222453  
(43)【公開日】平成11年(1999)8月17日  
(54)【発明の名称】ジメチロールアルカナールの製造方法  
(51)【国際特許分類第6版】

C07C 47/19  
45/75  
45/80

## 【FI】

C07C 47/19  
45/75  
45/80

【審査請求】未請求

【請求項の数】4

【出願形態】OL

【全頁数】4

(21)【出願番号】特願平10-24255

(22)【出願日】平成10年(1998)2月5日

(71)【出願人】

【識別番号】000005968

【氏名又は名称】三菱化学株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)【発明者】

【氏名】高橋 和成

【住所又は居所】岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内

(72)【発明者】

【氏名】川上 徹悟

【住所又は居所】岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内

(72)【発明者】

【氏名】坪井 明男

【住所又は居所】岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内

(72)【発明者】

【氏名】張 鎖江

【住所又は居所】岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】長谷川 暁司

## (57)【要約】

【課題】アルカナール又は $\alpha$ -アルキルアクロレインとホルムアルデヒドとを反応させてジメチロールアルカナールを生成させ、これを酸化してジメチロールアルカン酸を製造するに際し、ジメチロールアルカン酸の晶析率を向上させる。

【解決手段】ジメチロールアルカナールを含む反応液を $C_5 \sim C_8$ のケトンで抽出してジメチロールアルカナールの3量体などの副生物をケトン溶液に移し、次いでこのケトン溶液を水で逆抽出してケトン溶液中のジメチロールアルカナールを水溶液として回収する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 $\alpha$ -位の炭素原子に2個の水素原子を有する炭素数3以上のアルカナール又は $\alpha$ -アルキルアクロレインとホルムアルデヒドとを、塩基性化合物及び水の存在下に反応させて得られる $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールアルカナールを含む反応生成液を、炭素数5～8のケトンで抽出して $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールアルカナールの3量体などの副生物を含むケトン溶液を取得し、次いでこのケトン溶液を水で逆抽出してケトン溶液に含まれている $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールアルカナールを水溶液として回収することを特徴とするジメチロールアルカナールの製造方法。

【請求項2】反応原料のアルカナールの炭素数が3～9であり、 $\alpha$ -アルキルアクロレインの炭素数が4～10であることを特徴とする請求項1記載のジメチロールアルカナールの製造方法。

【請求項3】アルカナール又は $\alpha$ -アルキルアクロレインとホルムアルデヒドとの反応を、アルカナール又は $\alpha$ -アルキルアクロレインに対し化学量論量の1～20倍のホルムアルデヒドを添加して行うことを特徴とする請求項1又は2記載のジメチロールアルカナールの製造方法。

【請求項4】アルカナール又は $\alpha$ -アルキルアクロレインとホルムアルデヒドとの反応を、アルカナール又は $\alpha$ -アルキルアクロレインに対し2～80倍モルの水の存在下に行うことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

## 詳細な説明

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

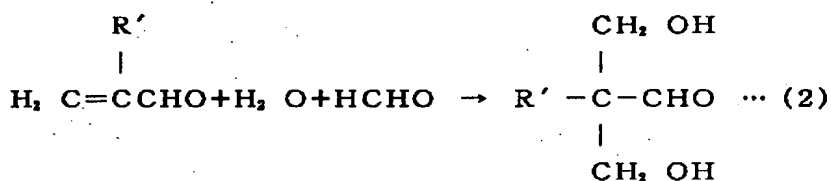
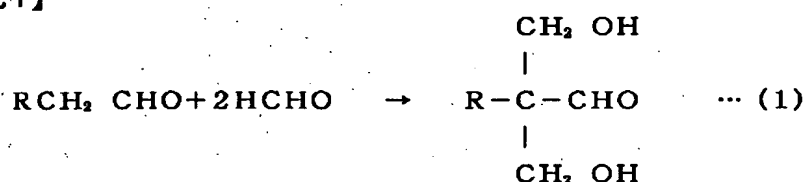
【発明の属する技術分野】本発明はアルカナール又は $\alpha$ -アルキルアクロレインとホルムアルデヒドとを反応させて、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールアルカナールを製造する方法の改良に関するものである。詳しくは本発明は、反応生成液から副生した $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールアルカナールの3量体などの高沸点の副生物を除去して、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールアルカナールを高純度で取得する方法に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】 $\alpha$ -位に2個の水素原子を有する炭素数3以上のアルカナール又は $\alpha$ -アルキルアクロレインとホルムアルデヒドとを、水酸化ナトリウムなどの塩基性化合物及び水の存在下に縮合させると、下記の反応式に従って $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールアルカナールが生成することは公知である。

#### 【0003】

##### 【化1】



【0004】生成したジメチロールアルカナールは、ホルムアルデヒドと更に反応してトリメチロールアルカンとなる。ジメチロールアルカナールを酸化すると、ポリウレタン樹脂やエポキシ樹脂の原料として有用なジメチロールアルカン酸が生成する。通常はアルカナール又は $\alpha$ -アルキルアクロレインに大過剰のホルムアルデヒドを反応させ、得られた反応生成液から未反応のホルムアルデヒドなどを蒸留により除去したのち、これに過酸化水素を添加してジメチロールアルカナールをジメチロールアルカン酸に酸化し、酸化反応液から生成したジメチロールアルカン酸を晶析させて取得する。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この方法で得られた反応生成液には、主生成物のジメチロールアルカナール以外に、その3量体などの高沸点の副生物が相当量含まれている。これらの副生物は、反応生成液を酸化し、次いで生成したジメチロールアルカン酸を晶析させる際に、ジメチロールアルカン酸の溶解度を増加させて晶析収率を低下させ、また得られるジメチロールアルカン酸の品質を低下させることが判明した。従って本発明は、アルカナール又は $\alpha$ -アルキルアクロレインとホルムアルデヒドとを縮合させて得たジメチロールアルカナールを含む反応生成液から、ジメチロールアルカナールの3量体などの副生高沸点物を除去する方法を提供しようとするものである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、 $\alpha$ -位の炭素原子に2個の水素原子を有する炭素数3以上のアルカナール又は $\alpha$ -アルキルアクロレインとホルムアルデヒドとを、塩基性化合物及び水の存在下に反応させて得られる $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールアルカナールを含む反応生成液を、炭素数5~8のケトンで抽出して $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールアルカナールの3量体などの副生物を含むケトン溶液を取得し、次いでこのケトン溶液を水で逆抽出してケトン溶液に含まれている $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールアルカナールを水溶液として回収することにより、3量体などの高沸点副生物の少ないジメチロールアルカナールを取得することができる。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明でホルムアルデヒドとの縮合反応に用いるアルカナールとしては、 $\alpha$ -位の炭素原子に2個の水素原子を有する直鎖又は分岐鎖の種々のものを用いることができる。アルカナールの炭素数は3~9、特に3~8であるのが好ましい。例えばプロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、*n*-ペンチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-ヘプチルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒドなどのような炭素数3~8の直鎖状アルデヒドを用いる。

【0008】また、 $\alpha$ -アルキルアクロレインも直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有する種々のものを用いることができるが、アルキル基の炭素数は1~7、特に1~6であるのが好ましい。例えばメタクロレイン、 $\alpha$ -エチルアクロレイン、 $\alpha$ -*n*-プロピルアクロレインなどのような、 $\alpha$ -位に炭素数1~6の直鎖状アルキル基を有するアクロレインを用いる。これらのアルカナールやアルキルアクロレインは所望ならばいくつかを併用してもよい。

【0009】塩基性化合物としては、常用のものを用いればよく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウムなどのような、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水溶性の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩などが用いられる。また、トリエチルアミンやトリプロピルアミンなどの第3級脂肪族アミンや塩基性陰イオン交換樹脂などを用いることもできる。塩基性化合物は、反応原料のアルカナール又はアルキルアクロレインに対し、通常0.03~0.3、好ましくは0.05~0.25倍のモル比となるように用いられる。塩基性化合物の使用量が少な過ぎると、反応速度が著しく低下する。逆に使用量が多過ぎると、トリメチロールアルカンの副生量が増大し、ジメチロールアルカナールへの選択率が低下する。

【0010】ホルムアルデヒドは反応原料のアルカナール又はアルキルアクロレインに対し、前記の(1)式又は(2)式で示される化学量論量の0.5~25倍、好ましくは1~20倍となるように用いる。ホルムアルデヒドとしては通常はホルマリンを用いる。水は反応原料のアルカナール又はアルキルアクロレインに対し通常2~80モル倍、好ましくは4~40モル倍となるように用いる。水の使用量が少なすぎると反応速度が低下し、かつアルカナールを原料とした場合には $\alpha$ -アルキルアクロレインが副生する。逆に使用量が多過ぎるとトリメチロールアルカンの副生量が増大し、ジメチロールアルカナールへの選択率が低下する。反応は、アルカナール又はアルキルアクロレインにホルマリンと塩基性化合物の水溶液を加え、攪拌下、反応系を液相に維持しつつ、0~100℃、好ましくは30~80℃に、数分~数時間保持すれば容易に進行する。反応器としては攪拌槽型反応器や管式反応器などを用いればよい。

【0011】反応生成液は、蒸留して共存しているアルカナールやアルキルアクロレインなどを回収したのち、ケトンで抽出して含まれているジメチロールアルカナールの3量体などの高沸点副生物を除去する。抽出溶媒のケトンとしては炭素数5~8のもの、例えば5-メチル-3-ヘキサノン、4-ヘプタノン、3,4-ジメチル-2-ヘキサノン、6-メチル-2-ヘプタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘキサノンなどの炭素数6~8の脂肪族ケトンや、2,3-ジメチルシクロペンタノン、1-(2-メチルシクロプロピル)-1-プロパノン、2,4-ジメチルシクロペンタノン、2-イソブチルシクロプロパノン、2-メチル-3-エチルシクロブタノン、3-イソプロピルシクロブタノン、2-イソプロピルシクロブタノン、3,4-ジメチルシクロペンタノン、4-メチルシクロヘキサノン、3-エチルシクロペンタノン、シクロペンタノン、2-メチルシクロブタノン、3-メチルシクロブタノン、2-エチルシクロプロパノン、2,3-ジメチルシクロプロパノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2-メチルシクロペンタノン、3-エチルシクロブタノン、2-エチルシクロブタノン、2,3-ジメチルシクロブタノン、2-iso-プロピルシクロプロパノン、2-エチル-3-メチルシクロプロパノン、1-シクロプロピル-1-プロパノン、メチル-(2-メチルシクロプロピル)-ケトン、1-シクロプロピル-2-プロパノンなどの炭素数5~7の脂環族ケトンなどが用いられる。抽出操作そのものは常法に従って行えばよい。すなわち抽出は回分方式でも連続方式でも行うことができ、また多段抽出も好ましい。反応生成液に対する抽出溶媒の比率(容量比)は、通常0.1~20、好ましくは0.5~10である。また、抽出操作は通常0~100℃で行えばよいが、0~80℃、特に10~60℃で行うのが好ましい。抽出に要する時間は通常は少なくとも3分間であり、5分間以上が好ましい。この抽出操作により、反応生成液中のジメチロールアルカナールの3量体などの副生高沸点化合物が選択的に抽出溶媒のケトン中に抽出される。従ってこの抽出操作を経た反応生成液を常法により酸化し次いで晶析すると、高純度のジメチロールアルカン酸が高い晶析収率で得られる。

【0012】上記の抽出操作で得たケトン溶液中には、ジメチロールアルカナールの3量体などの副生高沸点化合物に加えてジメチロールアルカナールも相当量含まれているので、このケトン溶液

を水で逆抽出してジメチロールアルカナルを水溶液として回収する。この水を抽出溶媒とする抽出も常法に従って行えばよい。すなわち抽出は回分方式、連続方式のいずれで行ってもよく、また多段抽出も好ましい。ケトン溶液に対する水の比率(容量比)は、通常0.1~10、好ましくは0.5~5である。また抽出温度は通常0~80℃、好ましくは10~60℃である。抽出に要する時間は通常は少なくとも3分間であり、5分間以上が好ましい。この抽出操作により得た水溶液中にはジメチロールアルカナルが溶解しているので、前述の抽出操作を経た反応生成液と一緒にして、酸化反応に供すればよい。

【0013】上記によりジメチロールアルカナルの3量体などの副生高沸点化合物が除去されたジメチロールアルカナル水溶液からのジメチロールアルカン酸の製造は、常法に従って行えばよい。水溶液中のジメチロールアルカナルの濃度は、5~60重量%、特に20~50重量%の範囲に調整されているのが好ましい。酸化反応は、ジメチロールアルカナルに対して過酸化水素を0.5~2モル倍、好ましくは0.7~1.5モル倍加えて、20~100℃、好ましくは40~80℃に保持すればよい。反応に要する時間は通常5時間ないしはそれ以上である。

【0014】ジメチロールアルカン酸を含む反応生成液は、硫酸などで中和してジメチロールアルカン酸を遊離させたのち、減圧下で水を蒸発させて除去し、蒸発残渣に有機溶媒を加えて濾過して硫酸塩などの不溶物を除去し、ジメチロールアルカン酸の有機溶媒溶液を取得する。有機溶媒としてはメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのジアルキルケトンや、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル等を用いればよい。有機溶媒の使用量は、通常ジメチロールアルカン酸100重量部につき50~400重量部である。ジメチロールアルカン酸の有機溶媒溶液は、次いで冷却してジメチロールアルカン酸を晶析させる。冷却は10℃以下、特に5℃以下となるまで行うのが好ましい。

【0015】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実施例1 内容積300mlのガラスフラスコに、ホルムアルデヒド水溶液(濃度30.5%)117.06gと、n-ブチルアルデヒド50.4gを仕込み、40℃に加温した。これに苛性ソーダ水溶液(濃度20%)を、攪拌下、PHが9~10.5の範囲になるように少しずつ加えて反応させ、PHが7になるまで攪拌を続行した。反応終了後、60℃で減圧蒸留して未反応のn-ブチルアルデヒドと副生した $\alpha$ -エチルアクロレインを除去した。室温の蒸留残渣を分液漏斗に移し、内容量のメチルイソブチルケトンを加え、振とう機で10分間激しく振とうしたのち、静置して2層に成層分離させた。下層の水相を抽出したのち、メチルイソブチルケトン相に同容量の水を加え、振とう機で10分間激しく振とうしたのち、静置して2層に成層分離させた。下層の水相を抽出したのち、メチルイソブチルケトン相に同容量の水を加え、上記と全く同様にしてもう一度抽出を行った。

【0016】上記の3回の抽出操作で得られた水相を全て合せたところ、244.3gであった。この水溶液中のジメチロールブチルアルデヒドの3量体以上の高沸点化合物の濃度は0.18%であり、反応生成液中の副生高沸点化合物の92%が除去されていた。この水溶液から水の一部を蒸発させて除き、ジメチロールブチルアルデヒドの約30%水溶液121.1gを得た。この水溶液に30%過酸化水素水溶液62.1gを加え、60℃で5時間攪拌した。

【0017】反応終了後、反応液に98%硫酸2.66gを加えたのち、20mmHgで水が留出しなくなるまで減圧蒸留した。蒸留残渣にメチルイソブチルケトン130mlを加え、80℃に加熱した。80℃で濾過したのち、濾液を攪拌しながら氷冷し、約0℃に1時間保持してジメチロールブタン酸の結晶を析出させた。保冷した17Gのガラスフィルターで濾過した。ジメチロールブタン酸の晶析率は78%であった。

【0018】比較例1 実施例1と同様にしてホルムアルデヒドとn-ブチルアルデヒドとを反応させ、反応液から未反応のn-ブチルアルデヒドと副生した $\alpha$ -エチルアクロレインを蒸留して除いた残液に、過酸化水素水を加えて60℃で5時間攪拌した。次いで実施例1と同様に後処理して、ジメチロールブタン酸を取得した。ジメチロールブタン酸の晶析率は71%であった。